

中 華 民 國 91 年 07 月 04 日

1996 年，鋇鈮鈣銅氧 2116 雙鈣鈦礦結構($\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$)被發現後^{[1][2][3]}，提供了超導機制研究上的新方向。鋇鈮鈣氧 2116(Sr_2YRuO_6)樣品原本為反鐵磁性絕緣體，在以部分 Cu 取代 Ru 後，樣品呈現超導性。利用 x-ray 粉末繞射技術研究後發現，樣品在摻 Cu 後結構並未改變，依舊為雙鈣鈦礦型式，因此不具有銅氧平面的結構。

並在樣品磁性研究方面^{[4][5]}，觀察到樣品在摻 Cu 後依舊擁有反鐵磁性，並且發現了樣品超導性與反常磁性共存的現象。而在高磁場電阻量測觀察到的磁場與相變溫度之關聯性也和其他高 T_c 物質有所不同。這種跡象令人聯想到樣品的超導電性型式為 P-wave。

此外，在量測比熱時^[6]，觀察到 2116 樣品比熱對溫度的曲線有二個尖峰，其溫度和電阻相變溫度與磁化率相變溫度相同，其理論解釋以 de Gennes 提出的 double exchange 模型^[7]最為接近。而樣品可被解釋為間接發生了經由 Ru^{5+} 自旋耦合了自 Ru 躍遷到其它原子的游離電子。

當利用 transverse - 和 zero-field $\mu^+\text{SR}$ 技術去探測 2116 樣品磁性與超導行為後^[8]，結果被聯想到由 SrO 層展現出 2116 樣品的超導行為，相變溫度約 30k。而根據觀察到的現象，可能有兩種模型適用於樣品超導性與磁性的共存現象。分別是 The ren-wu P-wave pairing model^[9]以及 The charge-reservoir oxygen model^[10]。

而在 zero-field $\mu^+\text{SR}$ 技術下研究^{[11][12][13]}發現， $\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$ ($x=0.1$)樣品的超導性確實來自於樣品中的 SrO 層，其展現超導性的型式為 P-type。研究指出，樣品超導相變溫度(約 45k)低於 Cu 的 spin-ordering 溫度(86K)，也就表示 Cu 摻雜物在 30k(此溫度為 Ru 開始凍結的溫度)以上時並未產生 vortices，因此只有反磁性。而經過計算，樣品擁有 10% 的反磁性。

利用中子繞射技術也使得樣品的結構得到更進一步的解釋^{[16][17]}。研究結果主要以再次證實以上的說明外，數據資料更進一步地符合 Ru 位置的唯一型態，而 Ru 原子在樣品中以 5 價型式存在。

進行樣品 X-ray 粉末繞射分析發現有雜相的存在，而其雜相的位置令人懷疑來自高溫超導鈮鋇銅氧 123 的貢獻。不過，其雜相的重量百分比估算結果小於 1%，與在 zero-field $\mu^+\text{SR}$ 量測出 10% 的反磁性比較，可以相信樣品的超導性並非來自於雜相。

但是對於一個新材料而言，雜相的存在總會帶來一些困擾，甚至引起現象解釋上的混淆。因此，製作出無雜相且具超導電性的鋇鈮鈣銅 2116 塊材便是對其妾身未明處境的最直接貢獻。

進行樣品 $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$ 的 X-ray 粉末繞射圖形量測後，以此量測結果執行 Rietveld analysis 便可得到樣品晶格資料，並可畫出計算結果之 X-ray 繞射彌合圖如 fig.1。而下方的直立線(Bragg position)標出計算出的 peak 數量與位置。

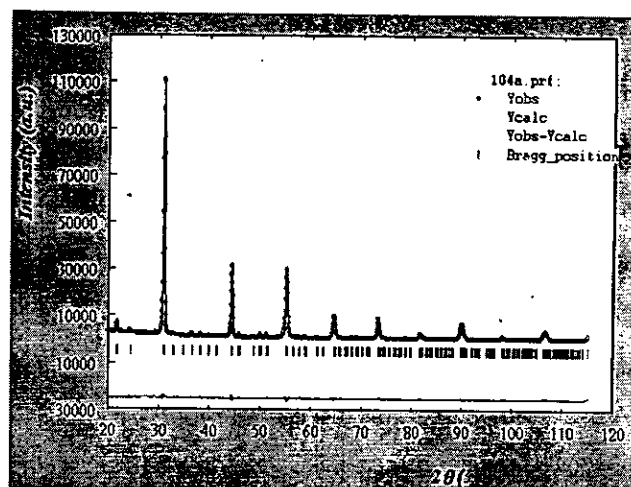


fig. 1

現在，將 2θ 的範圍縮小在約 31° 的地方如 fig.2，由此圖可以看出， 2θ 在約 33° 處樣品數據比計算結果多出了一個繞射峰，此即為鋇鈣鈣銅氧 2116 樣品的雜相。

在執行 Rietveld analysis 時是以部分摻銅取代鈣的 2116 結構當作彌合初始模型，因此，此繞射峰所代表的結構不屬於 2116 結構。

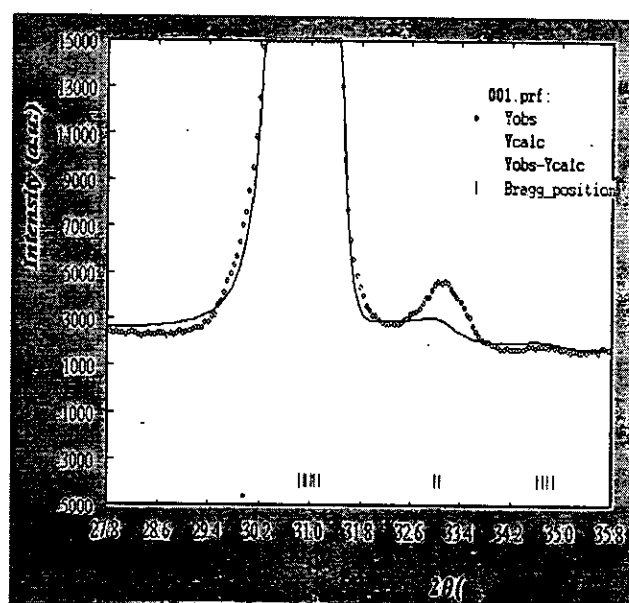


fig. 2

在以高解析度 X-ray 做雜相區域的繞射時（見 fig.3），顯示出此區域有二個繞射峰。見 fig.4，經計算後在 $2\theta = 32.9^\circ$ 處是應該有一個 (021) 面的繞射峰（圖中的 Bragg position 顯示有二個繞射峰，是 $K\alpha 1$ 與 $K\alpha 2$ 不同波長繞射的計算結果），這也就是 fig.5 中在 $2\theta = 32.9^\circ$ 處的繞射峰。因此，可以很明確地指出，fig.5 中 $2\theta = 33.2^\circ$ 處的繞射峰為樣品的雜相。

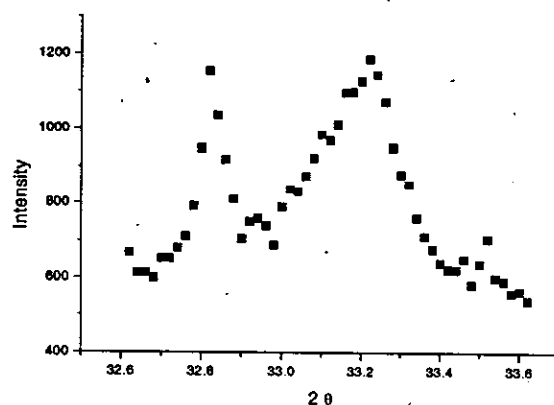


fig. 3

根據以往經驗，銅摻雜的量愈多，雜相的比例愈大，因此有必要了解銅摻雜的量對樣品的影響。在忽略樣品是否具超導電性的情況下，製作出銅摻雜量從 0 提高到 0.1 mole，改變量為 0.01 mole 之系列樣品，希望能觀察到樣品晶格常數與雜相對銅摻雜量的變化。

觀察樣品晶格常數的方式採取了以下作法。

見 fig. 4，經過 Rietveld analysis 計算出的結果，鋇鈦銅 2116 樣品在 $2\theta = 44.3^\circ$ 處有一由 (220) 與 (004) 的面所組成的繞射峰，可由量測此繞射峰的位置以 (004) 的面去算出樣品晶格的 c 值。即換算 $2d \sin \theta = n\lambda$ 得到 d 值後， $c=4d$ 。

利用高解析度 X-ray，於每次進行繞射量測前藉 Ge (220) 單晶體 ($2\theta = 45.306^\circ$) 校準量測器位置，在繞射完畢後彌合此繞射峰，即可得出繞射峰的位置，精度可達 $\pm 0.002^\circ$ ，而換算出的 c 值精度可達 $\pm 0.0004\text{\AA}$ 。

此外，亦對此二系列樣品以高解析度 X-ray 繞射雜相區域。

fig. 6 與 fig. 7 為兩系列樣品在雜相區域的高解析度 X-ray 繞射圖，fig. 5 為兩系列樣品經繞射 (004) 面後以其繞射峰位置換算出的 c 值變化圖。

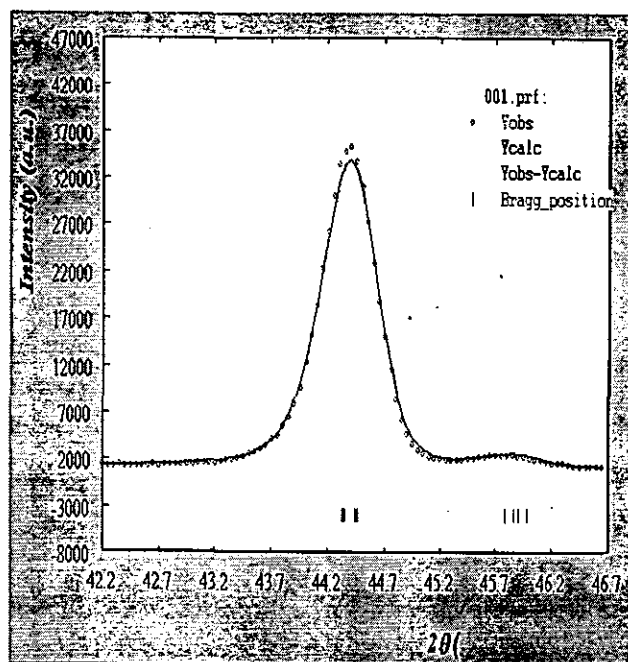


fig. 4

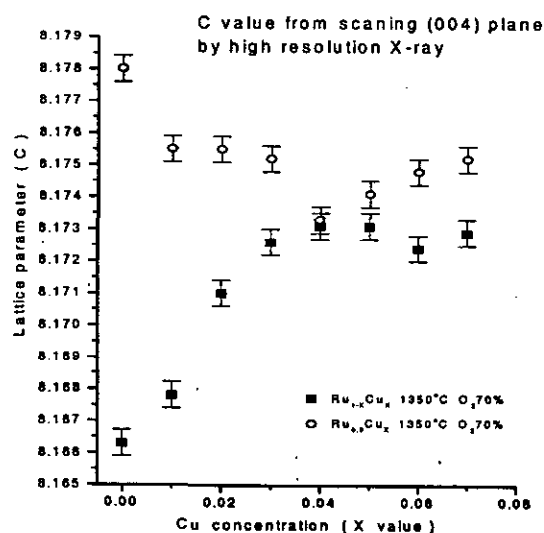


fig. 5

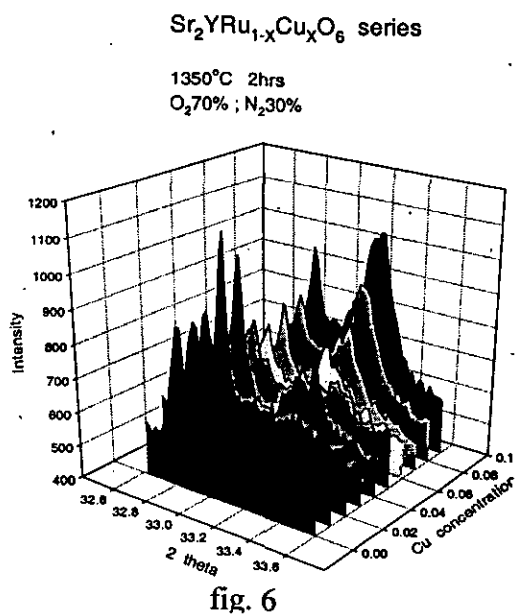


fig. 6

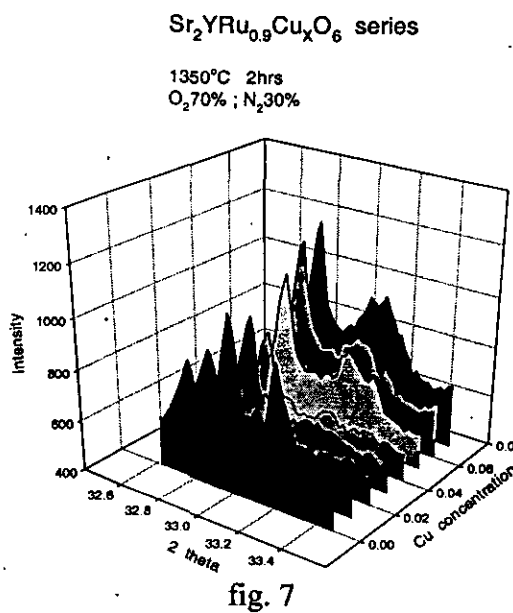


fig. 7

由以上結果可看出

， $\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x$ 系列的樣品在銅摻雜量為 0.03 前沒有雜相生成，且 c 值隨銅摻雜量而變大；而當銅摻雜量大於 0.04 時，雜相愈來愈大， c 值卻無明顯變化。原因可能在於，由於銅的原子體積大於鈦，因此銅取代鈦後造成了 c 值擴張；但是當銅取代鈦的量達到一定程度（飽和值）後，銅便無法完全進入晶格內，因此 c 值並無明顯變化，而其雜相也可能就是未進入晶格內的銅所造成。

再來看 $\text{Ru}_{0.9}\text{Cu}_x$ 系列的樣品。由於鈦有 0.1 mole 的缺陷，因此造成其它原子的成分相對變大，其行為也稍微偏離 2116 結構，可看出在銅摻雜量為 0.03 之前， c 值大於飽和值，雜相生成的位置（約 33° ）亦不同於其它的樣品（ 33.2° ）；但是當銅摻雜量大於 0.04 後，其行為便接近 $\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x$ 系列。

參考文獻

1. D. C. Lin; S. R. Sheen; C. Y. Tai; J. L. Tseng; M. K. Wu; D. Y. Chen and F. Z. Chien, *Proc. of the 10th Anniversary HTS Workshop*, World Scientific, 129(1996)
2. M. K. Wu, S. R. Sheen, D. C. Ling, C. Y. Tai, J. L. Tseng, D. H. Chen, D. Y. Chen, F. Z. Chien, and F. C. Zhang, *Czechoslovak J. Phys.*, 46, 3381(1996.8)
3. M. K. Wu; D. Y. Chen; F. Z. Chien; D. C. Ling; S. R. Sheen; G. L. Tseng and C. Y. Tai, *Z. Physik*, B102, 37-41(1997)
4. D. Y. Chen ; F. Z. Chien ; D. C. Ling ; J. L. Tseng ; S. R. Sheen ; M. J. Wang and M. K. Wu, *Physica C*, 282-287, 73-76 (1997)
5. M. K. Wu; D. Y. Chen; F. Z. Chien; D. C. Ling; Y. Y. Chen, and H. C. Ren, *Int. J. Mod. Phys. B*, 13, 3585(1999)
6. P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118, 141(1960)
7. D. R. Harshman, H. A. Blackstead, W. J. Kossler, A. J. Greer, C. E. Stronach, E. Koster, B. Hitti, M. K. Wu; D. Y. Chen; F. Z. Chien; and J. D. Dow, *Int. J. Mod. Phys. B*, 13, 3670(1999)
8. P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci* 305, 345 (1987)
9. See, e.g., H. A. Blackstead and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 51, 11830 (1995); H. A. Blackstead and J. D. Dow, *J. Appl. Phys.* 83, 1540 (1998); H. A. Blackstead and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 57, 10798 (1998); H. A. Blackstead and J. D. Dow, *Proc. SPIE* 2697, *Oxide Superconductor Physics and Nanoengineering II*, eds., I. Bozovic and D. Pavuna, p. 120 (1996); J. D. Dow, *Proc. SPIE* 2999, *Photodetectors: Materials and Devices II*, eds., M. Razeghi, p. 335 (1997); H. A. Blackstead and J. D. Dow, *Philos. Mag.* 73, 223 (1996).
10. H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. R. Harshman, M. J. DeMarco, M. K. Wu, D. Y. Chen, F. Z. Chien, D. B. Pulling, W. J. Kossler, A. J. Greer, C. E. Stronach, E. Koster, B. Hitti, M. Haka and S. Toorongian, *Europhysics B* 15, 649(2000)

11. H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. R. Harshman, D. B. Pulling, W. J. Kossler, A. J. Greer, C. E. Stronach, E. Koster, B. Hitti, M. K. Wu, D. Y. Chen and F. Z. Chien, *Physica C* 341-348, 163(2000).
12. D. R. Harshman, W. J. Kossler, A. J. Greer, C. E. Stronach, E. Koster, B. Hitti, M. K. Wu, D. Y. Chen, F. Z. Chien, H. A. Blackstead, and J. D. Dow, *Physica B* 289-290, 360(2000)
13. M. DeMarco, H. A. Blackstead, J. D. Dow, M. K. Wu, D. Y. Chen, F. Z. Chien, M. Haka, S. Toorongian and J. Fridmann, *Phys. Rev. B* 62, 14301(2000)
D. Y. Chen, M. K. Wu, N. G. Parkinson, C. -H. Du, P. D. Hatton, F. Z. Chien and C. Ritter, *Physica C* 341-348, 2157(2000)